

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-160933
(43)Date of publication of application : 23.06.1989

(51)Int. Cl. C07C 43/04
B01J 21/04
C07C 41/09
// C07B 61/00

(21)Application number : 62-317449 (71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC
(22)Date of filing : 17.12.1987 (72)Inventor : INOMATA MASASANE
TOKUNO SHINJI
ITO AKIRA
YAMAUCHI ATSURO

(54) PRODUCTION OF DIMETHYL ETHER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent deposition of carbon on the surface of a catalyst and maintain the catalyst at high activity for a long period, by adding steam or water in dehydrating methyl alcohol in the vapor phase using γ -alumina catalyst and industrially producing dimethyl ether.

CONSTITUTION: Methyl alcohol is dehydrated in the presence of γ -alumina catalyst in the vapor phase at 200W400° C, preferably 250W370° C temperature to produce dimethyl ether useful as a substitute for fluorocarbons (aerosol propellant) causing environmental problems. In the process, steam or water in amount of preferably 5W45 pts.wt. based on 100 pts.wt. methyl alcohol is added thereto to eliminate hot spots in a catalyst layer, smooth temperature distribution and simultaneously remarkably reduce deposition of carbon. Thereby the catalyst activity is maintained at a high level for a long period to enable industrial and extremely stabilized operation. As a result, the aimed compound is obtained by an economic and reasonable process.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平1-160933

⑫ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)6月23日

C 07 C 43/04

B 01 J 21/04

C 07 C 41/09

// C 07 B 61/00

D-7419-4H

Z-8618-4G

3 0 0

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 ジメチルエーテルの製造方法

⑮ 特 願 昭62-317449

⑯ 出 願 昭62(1987)12月17日

⑰ 発 明 者 猪 俣 将 実 千葉県茂原市東郷2100番地

⑱ 発 明 者 得 能 伸 司 千葉県茂原市六ツ野2785-1

⑲ 発 明 者 井 樋 明 千葉県茂原市高師226-1

⑳ 発 明 者 山 内 淳 良 神奈川県中郡二宮町百合ヶ丘3-25-7

㉑ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 示 部

1. 発明の名称

ジメチルエーテルの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) メチルアルコールを、気相下、 γ -アルミナ触媒を用い脱水しジメチルエーテルを製造するに際し、水蒸気又は水を添加することを特徴とするジメチルエーテルの製造方法。

(2) 水蒸気又は水の添加量が、メチルアルコール100重量部に対し、5~45重量部の範囲である特許請求の範囲第1項に記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はジメチルエーテルの製造方法に関する。より詳しくは、メチルアルコールを γ -アルミナ触媒を用い、気相下、脱水することによるジメチルエーテルの製造方法に関する。

ジメチルエーテルは、エアゾール噴霧剤として近年環境汚染が問題となってきたフロン代替品として、需要が拡大しつつある。

(従来の技術)

メチルアルコールを気相下、脱水し、ジメチルエーテルを製造する方法として、①磷酸アルミニウム塩を用い、375℃、15atmで脱水を行わせる方法(CAN 334,121)が開発された後、②磷酸-シリカ触媒及び高純度アルミナ触媒によって、200~300℃で脱水する方法(J.Chem.Soc.Japan,Ind.Chem.Sect,51,138~139,1984)等も見出された。その後、アルミナ触媒を改質した触媒が現れた。その中には、③アルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物含有シリカ-アルミナ触媒を用い、常圧又は500psigまでの加圧下で行う方法(USP 3,036,134)、④0.05~2.0重量%のアルカリ金属の酸化物を含有する γ -アルミナ触媒を用い、SV 100~1000(1/hr)、250~450℃で反応を行わせる方法、⑤1~20重量%のシリカを含むアルミナ触媒を用い1034Kpa、390℃で脱水を行わせる方法(特開昭59-42333号)がある。また、メチルアルコールよりシリカ-アルミナ触媒を用いジメチルエーテル及び炭化水素を合成する方法に、⑥不飽和炭化水素を添加することにより、炭素析出

防止と触媒活性の維持(Appl. Catal. 21, 207, 1985)することが提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来法に挙げた製法の①及び②の触媒は、活性は申し分ないが、触媒ライフが短いという欠点を有する。これは触媒表面に析出する炭素によるものであり、失活した触媒の交換は頻繁に行わねばならない。また、③の触媒はモレキュラーシーブ類に属するものであり、ガス基体の空間速度(SV)が0.01~2(1/Hr)と非常に小さい等の欠点を有する。

次に、④の触媒は γ -アルミナ触媒をアルカリ金属の酸化物の添加で改質したものであるが、少量の添加量でさえ、元の γ -アルミナ触媒の活性が大きく変化するために、品質管理が非常に難しく、工業的な触媒には不適当である。また、⑤のシリカをアルミナ触媒に含有させる方法では、シリカの純度が低いとき、アルミナ触媒の活性を急激に低下させることに繋がる。そのためシリカ原料としてメタ珪酸エチルのような高価なものを使

用しなくてはならず、触媒が高価となる。更に、⑥の不飽和炭化水素等による炭素析出防止法では、添加物が高価になること及び添加物の除去等の問題がある。

以上のように、従来法では燐酸アルミニウム塩、 γ -アルミナ触媒等の炭素析出による活性低下をアルカリ金属酸化物及びシリカ等の添加により改質する方法が提案されてきたが、未だその活性低下を防止する良い方法は見出されていない。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

本発明者らは、メチルアルコールを、気相下、 γ -アルミナ触媒を用い、脱水し、工業的にジメチルエーテルを製造するに際し、できるだけ炭素析出を防止し、長期間触媒活性を維持させる添加物を鋭意検討した。

その結果、水蒸気又は水を予めメチルアルコールに添加することによって、脱水触媒の表面における炭素の析出は激減し、触媒を高活性に長期間維持することが可能であることを見出し、更に研究を重ね本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、

メチルアルコールを、気相下、 γ -アルミナ触媒を用い脱水しジメチルエーテルを製造するに際し、水蒸気又は水を添加することを特徴とするジメチルエーテルの製造方法である。

以下、本発明の方法を詳細に説明する。

本発明に用いられる γ -アルミナ触媒は、一般に高純度アルミナといわれるものを焼成・成形したものである。焼成・成形した触媒に含まれる不純物の含有量はできるだけ少ない方が好ましい。

例えば、不純物として一般的に含まれるものとして、シリカ、鉄酸化物、アルカリ金属の酸化物等がある。これらの不純物の含有量が、例えばシリカで0.3%以下、鉄酸化物で0.03%以下、ナトリウム酸化物で0.10%以下、表面積が150~300 m^2/g であるような高純度 γ -アルミナが触媒として使用に供されることが好ましい。

本発明に使用される水蒸気又は水のメチルアルコールへの添加方法は、一般に液体メチルアルコ

ールに水またはメチルアルコールガスに水蒸気の状態で添加する方法がとられる。

水蒸気又は水の作用機構は、未だ説明されていないが、水蒸気又は水の添加により触媒充填層の軸方向の温度分布を測定したところによると、水蒸気又は水の添加により、触媒層のホットスポットが解消され、温度分布が平滑化されること及び炭素の析出が激減することが明らかとなった。

水蒸気又は水の添加量としては、メチルアルコール100重量部に対し、5~45重量部の範囲で用いられるのが良い。45重量部を超えて水蒸気又は水が添加されても、効果は急激には低下しないが、未反応メチルアルコールの回収に要する熱量が比例的に増加するため好ましくない。一方、5重量部未満では、水蒸気又は水の添加効果は急激に減少する。

本発明における反応は、常圧の他に加圧下でも行えることは、公知技術より十分考えられることである。また、反応温度は200~400℃であり、好ましくは250~370℃である。

(実施例)

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例 1

市販の γ -アルミナ触媒(粒径3~5 μ m)の20gを内径21mmのSUS 316 製等温反応装置に充填した。70重量%のメチルアルコール水溶液を供給速度3.57g/minで、蒸発器によって蒸発させ、触媒層に供給した。この時触媒層入口温度は290℃であった。触媒層の最高温度は325℃であった。反応装置より流出した反応ガスを5℃の凝縮器を通わせ、凝縮したメチルアルコール水溶液とジメチルエーテルのガスをガスクロマトグラフによって分析した。その結果、メチルアルコールの転化率は79.6%、ジメチルエーテルの選択率は100%であった。

この成績は、触媒層最高温度を15℃高めるだけで90日間維持された。

比較例 1

実施例 1 において、メチルアルコール水溶液を純メチルアルコールに替え、供給速度を2.5g/min

に、更に触媒層入口温度を250℃に変えること以外、全く実施例 1 と同様に反応させた。この時、触媒層最高温度は325℃であった。

凝縮液及びジメチルエーテルガスを分析した結果、メチルアルコール転化率は79.0%、ジメチルエーテルの選択率は100%であった。しかし、この成績は触媒層最高温度を15℃高めても20日後にメチルアルコール転化率を65%に維持することができなかった。

実施例 2

実施例 1 において、メチルアルコール水溶液を88重量%のメチルアルコール水溶液に替え、供給速度を2.84g/min、更に触媒層入口温度を275℃に変えること以外、全く実施例 1 と同様に反応させた。この時、触媒層最高温度は325℃であった。この結果、メチルアルコール転化率が80.1%、ジメチルエーテル選択率が100%であった。この成績は、触媒層最高温度を15℃高めることによって、60日間メチルアルコール転化率を75~80.1%の範囲に維持することができた。

実施例 3

実施例 1 において、メチルアルコール水溶液を95重量%のメチルアルコール水溶液に替え、供給速度を2.63g/min、更に、触媒層入口温度を260℃に変えること以外、全く実施例 1 と同様に反応させた。この時の触媒層最高温度は324℃であった。この結果、メチルアルコール転化率が78.5%、ジメチルエーテル選択率が100%であった。この成績は触媒層最高温度を15℃高めることによって、30日間メチルアルコール転化率を75.0~78.5%の範囲に維持することができた。

(発明の効果)

本発明のジメチルエーテルの製造方法によれば、メチルアルコールに水蒸気又は水を添加することによって、市販の高純度 γ -アルミナ触媒の活性を長期間高所に維持させることができるため、工業的に非常に安定した運転が可能となり、本発明の方法は経済的、且つ合理的なプロセスである。

特許出願人 三井東圧化学株式会社